



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 36 13 237.3
②2 Anmeldetag: 19. 4. 86
④3 Offenlegungstag: 4. 12. 86

DE 3613237 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
22.04.85 US 726,443

⑦1 Anmelder:
Duracell International Inc., Tarrytown, N.Y., US

⑦4 Vertreter:
Kuhnen, R., Dipl.-Ing.; Wacker, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Fürniß, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anw.; Gravenreuth Frhr. von, G.,
Dipl.-Ing.(FH), Rechtsanw., 8050 Freising

⑦2 Erfinder:
McEvoy, John Joseph, Eagan, Minn., US

⑤4 Mit Luft depolarisiertes Metallelement

Eine Kathode für ein mit Luft depolarisiertes Element, bei dem die hydrophobe katalytische Kathode an der Oberfläche benachbart zu dem Elementenscheider ein absorbierendes Material, wie z. B. das in der Anode verwendete Gelbildungsmaterial, enthält oder einstückig mit ihm beschichtet ist. Das Absorptionsmaterial, das einstückig mit der Kathodenoberfläche verbunden ist, bindet den Scheider an die Kathode und verhindert dadurch die Ablösung und bildet ein Elektrolytreservoir für die hydrophobe Kathode.

DE 3613237 A1

Duracell International Inc.
Tarrytown, New York 10591
USA

PATENTANWÄLTE · EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
RAINER A. KUHNEN — Dipl.-Ing.
PAUL-ALEXANDER WACKER — Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing.
PETER FÜRNISS — Dr. Dipl.-Chem.

RECHTSANWALT
GÜNTHER FRHR. v. GRAVENREUTH — Dipl.-Ing. (FH)
Zulassung: LG München I und II

Telefon: 0 81 61/62 09-1 · Telex: 526 547 pawa d
Telefax: 0 81 61/62 09-6 · Datex-P: 45-8 161-30 057
Teletex: 8 161 800-pawaMUC

D-8050 FREISING 1, SCHNEGGSTRASSE 3 5

16DU03763-02-mi

09.04.1986

Patentansprüche

1. Mit Luft depolarisiertes Metallelement, enthaltend eine Metallanode, eine hydrophobe katalytische Kathode, einen Scheider dazwischen und einen flüssigen alkalischen Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß der Scheider fest an die Kathode laminiert ist mittels eines Materials, das den Elektrolyten absorbieren kann, das mit der Oberfläche der Kathode benachbart zu dem Scheider einstückig verbunden ist.
2. Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Zink ist.
3. Element nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode mit einem Gelierungsmittel gelförmig ausgebildet ist und daß das Gelbildungsmaterial im wesentlichen dieselbe Absorptionsfähigkeit hinsichtlich des flüssigen alkalischen Elektrolyten besitzt wie das Gelierungsmittel.

- 1 4. Element nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
das Gelierungsmittel in der Anode und das Gelbil-
dungsmaterial dieselben sind.
- 5 5. Element nach Anspruch 3 und/oder 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Gelbildungsmaterial Stärke-Pfropf-
mischpolymerisate, Xanthangummi, ein quervernetztes
Polyacrylamid, quervernetztes CMC, quervernetzte
Polyacrylsäure, Alkali-verseiftes Polyacrylonitril
10 und/oder Polyacrylsäure ist.
- 15 6. Element nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch
gekennzeichnet, daß der Scheider aus mikroporösem
Polypropylen, mikroporösem Polyethylen, Polyvinyl-
chlorid (PVC), Zellophan oder Acrylonitril besteht.
- 20 7. Element nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß das Gelbildungsmaterial innerhalb
der Kathode homogen dispergiert ist.
- 25 8. Element nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, daß das Gelbildungsmaterial 2 bis 20
Gew.-% der Kathode ausmacht.
- 30 9. Element nach einem der Ansprüche 3 bis 6 und 8, da-
durch gekennzeichnet, daß das Gelbildungsmaterial
dadurch mit der Kathodenoberfläche einstückig ver-
bunden ist, daß es darauf gepreßt ist.
- 35 10. Element nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Zelle eine Konfiguration vom
Typ Knopfzelle mit einem Durchmesser über 1,27 cm
(0,5 inch) besitzt.

Duracell International Inc.
Tarrytown, New York 10591
USA

PATENTANWÄLTE · EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
RAINER A. KUHNEN — Dipl.-Ing.
PAUL-ALEXANDER WACKER — Dipl.-Ing., Dipl.-Wirtsch.-Ing.
PETER FÜRNISS — Dr. Dipl.-Chem.

RECHTSANWALT
GÜNTER FRHR. v. GRAVENREUTH — Dipl.-Ing. (FH)
Zulassung: LG München I und II

Telefon: 0 81 61/62 09-1 · Telex: 526 547 pawa d
Telefax: 0 81 61/62 09-6 · Datex-P: 45-8 161-30 057
Teletex: 8 161 800=pawaMUC

D-8050 FREISING 1, SCHNEGGSTRASSE 3-5

16DU03763-01-mi
09.04.1986

"Mit Luft depolarisiertes Metallelement"

Die Erfindung betrifft ein depolarisiertes Metall/Luft-element mit einer Metallanode, einer hydrophoben katalytischen Kathode, einem Scheider dazwischen und einem flüssigen alkalischen Elektrolyten.

Insbesondere befaßt sich die Erfindung mit Kathoden für mit Luft depolarisierte Elemente, insbesondere solche Elemente, die eine Zinkanode und einen Durchmesser über 1,27 cm (0,5 inch) besitzen.

Kathoden von mit Luft depolarisierten Elementen sind ihrer Art nach katalytisch und bleiben im allgemeinen von einer Entladung des Elements hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und der Volumensänderung unbeeinflusst. Zusätzlich sind solche Kathoden wegen der normalerweise verwendeten hydrophoben Bindemittel, wie z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE), gewöhnlich auch hydrophob. Diese hydrophobe Eigenschaft der Kathode ist wichtig, um eine

/ 4.

1 Sättigung oder Überflutung der Kathode mit Elektrolyten
verhindern zu helfen, da eine solche Überflutung die
Menge an Luft, die die Kathode zur elektrochemischen
5 Depolarisierung erreicht, wirksam verringern würde. Eine
sorgfältig ausgewogene Elektrolytenbenetzung der Kathode
ist deswegen für einen ordentlichen Betrieb von mit Luft
depolarisierten Elementen nötig. Jedoch führen die vor-
genannten katalytischen und hydrophoben Eigenschaften der
10 Kathoden in solchen Elementen zu Problemen, die für mit
Luft depolarisierte Elementsysteme in Bezug auf eine
solche Elektrolytenbenetzung einzigartig sind.

15 Kathoden von mit Luft depolarisierten Elementen weisen im
allgemeinen ein leitfähiges Material, wie z. B. Kohle,
auf, das mit einem hydrophoben Bindemittel zusammenge-
halten wird und mit einem Katalysator imprägniert ist,
der Luft-(Sauerstoff-)reduktion katalysiert. Das Katho-
dengemisch ist auf einem Trägermaterial, wie z. B. einem
20 Metallnetz, zur Abstützung der Konstruktion angeordnet.

20 Eine übliche Kathode für mit Luft depolarisierte Elemen-
te, wie sie z. B. in handelsüblich erhältlichen Zink/-
Luft-Elementen verwendet wird, besteht aus einem mit PTFE
gebundenem porösem leitfähigen Kohleträger, ist mit
25 geringen Mengen Manganoxid katalysiert und in ein Nickel-
netz als Stromsammler eingebettet. Eine Seite der Kathode
(die zur ankommenden Luft gerichtet ist) ist mit einer
Filmschicht aus ungesintertem PTFE laminiert, die als
hydrophobe Schranke wirkt, um ein Auslaufen von Elektro-
30 lyten aus dem Element so gering wie möglich zu halten,
während sie den Eintritt von depolarisierender Luft
ermöglicht. Ein Scheider, wie z. B. aus mikroporösem
Polypropylen, ist an der anderen Seite der Kathode als
physikalische Schranke zwischen Anode und Kathode ange-
35 bracht. Da das Element eine kontinuierlich erneuerbare
Quelle an Kathoden-Depolarisator (Luft) besitzt, ist das
Element mit einer beträchtlichen Menge an Anodenmaterial,

3613237

5.

1 üblicherweise einem pulverisiertem Metall, wie Zink, und
einer Leervolumen (in der Größe von 20 %) gebaut, um
sich an eine Ausdehnung der Anode mit Abfallmaterial
anzupassen. In anderen Elemententypen, wie z. B. alkali-
5 schen Zn/MnO_2 -Elementen, die eher aktive als katalytische
Kathoden besitzt, ergänzen sich Anode und Kathode im
allgemeinen gegenseitig bei Expansion und Kontraktion,
wobei ein ähnliches Leervolumen zur Anpassung an Anoden-
expansion unnötig ist. Ein anderes einzigartiges Merkmal
10 von Metall/Luft-Elementen ergibt sich aus der Tatsache,
daß die Kathode hydrophob ist und Elektrolyt nicht hält.
Es ist daher ausschlaggebend, daß der Scheider, mit dem
er in Kontakt ist, den notwendigen Elektrolytkontakt her-
stellt. Es wurde jedoch festgestellt, daß bei Metall/
15 Luft-Elementen, wie z. B. Zink/Luft-Elementen, insbeson-
dere bei Elementgrößen mit Durchmessern über 1,27 cm
(0,5 inch) ein großer Anstieg der inneren Impedanz wäh-
rend der Lagerung des Elements auftritt. Es wurde festge-
stellt, daß eine solche Erhöhung der Impedanz ein Ergeb-
20 nis von Abtrennung des Scheiders aus der Kathode wegen
Anodenverschiebung ist, die durch den freien Raum ermög-
licht wird. Wenn sich der Scheider von einem Teil der
Kathode abgelöst hat, fehlt solchem Teil Elektrolyt (die
Kathode hat wenig oder keinen zurückbleibenden Elek-
25 trolyten) und er wird inaktiv, was sich in einer Erhöhung
der Elementenimpedanz auswirkt. Dieses Problem ver-
schlimmert sich, wenn die Elemente einer Vibration unter-
worfen werden, wie z. B. während des Transports, selbst
wenn sie in luftdichten Behältern verpackt sind. Sollten
30 die Elemente nicht in luftdichten Behältern gelagert
sein, tritt weiterhin das Problem des "Austrocknens" des
Elements auf, wobei die Kathode ihren Elektrolyten wegen
ihrer hydrophoben Art und ihrer Lage benachbart zum Luft-
einlaß, der auch ein Auslaß für Feuchtigkeit wird, ver-
35 liert. Die hydrophobe Schranke aus ungesintertem PTFE
verlangsamt im allgemeinen eher den Feuchtigkeitsverlust
als daß sie ihn völlig verhindert.

1 Da die Neigung besteht, Anoden mit absorbierenden
Materialien herzustellen (Geliermaterialien werden
verwendet zum homogenen Suspendieren und zum Halten der
5 Anodenmetallpulver in Stellung), wird der verbleibende
Elektrolyt in der Anode absorbiert, während die Kathode
einen Elektrolytenmangel bekommt, was ein Ungleichgewicht
an Elektrolyten schafft und zu vorzeitiger Deaktivierung
des Elements führt. Ein solches Ungleichgewicht ist bei
10 Elementen akuter, die ein "Austrocknen" erlitten, da dort
ein Mangel an Elektrolyt vorliegt.

15 Es ist ein Zweck der vorliegenden Erfindung, ein Mittel
zur Verfügung zu stellen, durch das die Ablösung des
Scheiders von der Kathode verringert oder vermieden wird
und durch das gleichzeitig vermieden wird, daß die Ele-
mentenimpedanz übermäßig hoch wird.

20 Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein
Mittel zur Verfügung zu stellen, das die Wirkungen des
"Austrocknens" des Elements an hydrophoben Kathoden so
gering wie möglich hält.

25 Es ist weiterhin ein Zweck der vorliegenden Erfindung,
ein Mittel zur Korrektur des Ungleichgewichts an Elemen-
tenelektrolyten in Elementen mit solchen hydrophoben
Kathoden zur Verfügung zu stellen.

30 Diese und andere Zwecke, Merkmale und Vorteile der vor-
liegenden Erfindung werden aus der folgenden Erläuterung
deutlicher.

35 Im allgemeinen weist die vorliegende Erfindung die Ver-
einheitlichung eines absorbierenden Materials mit der
Kathodenoberfläche benachbart zum Scheider auf. Solches
Absorptionsmaterial muß eine haftende Eigenschaft besit-
zen, wodurch es im wesentlichen den Scheider an die
Kathode bindet, um Ablösung zu verhindern. Weiterhin muß

3613237

8 . 7 .

1 es Elektrolyten absorbieren, wodurch es nicht selbst den
Kontakt des Elektrolyten zwischen dem Scheider und der
Kathode behindert, und tatsächlich wird es ein nicht
eindringendes Elektrolytenreservoir für die Kathode. Die
5 Verwendung eines stärker absorbierenden Scheiders löst
nicht das Problem des Ablösens und die Verwendung eines
Klebstoffs zwischen einem solchen stärker absorbierenden
Scheider und der Kathode zur Verhinderung von Ablösung
führt zu einer höheren Elementenimpedanz, die von dem
10 Klebstoff selbst hervorgerufen wird. Zwar offenbart die
US-PS 3 746 580 die Anordnung eines gelatinösen thixo-
tropen Materials in einem eingegrenzten Bereich oberhalb
einer Kathodenoberfläche als ein Scheider selbst oder in
Verbindung mit einem zusätzlichen Scheider, jedoch be-
15 steht hierdurch keine Haftung zwischen einem solchen
anderen Scheider und der Kathodenoberfläche. Das gelati-
nöse Material wird nur auf die Oberfläche der Kathode
verbracht und wird nicht zu einer Einheit damit, wie es
in der vorliegenden Erfindung notwendig ist. Im Ergebnis
20 findet keine Verlangsamung der Ablösung durch solches
gelatineartiges Material statt. Weiterhin beschreibt
jenes Patent die Verwendung eines Scheiders zusätzlich zu
dem gelatineartigen Material nur, wenn die Anode kein
Zinkgel ist. Bei der vorliegenden Erfindung ist es die
25 Verwendung eines Anodengels selbst, die Probleme der
Elementenimpedanz verschlimmert (wegen einer Anodenab-
sorption des Elektrolyten), wobei das haftende Absorpti-
onsmaterial spezifisch in Verbindung mit einem vorhande-
nem Scheider zur Lösung eines solchen Problems verwendet
30 wird.

Vorzugsweise ist das Absorptionsmaterial gemäß der vor-
liegenden Erfindung, das haftende Eigenschaften besitzt,
einstückig mit der Kathodenoberfläche und zwischen Katho-
35 de und Scheider angeordnet. Weniger brauchbar, jedoch
immer noch anwendbar ist die Eingliederung des Absorp-
tionsmaterials direkt in die Kathode, wie z. B. durch

3613237

8.

1 Vermischen mit den Bestandteilen der Kathode, da eine
ausreichende Menge des Absorptionsmaterials an der Ober-
fläche der Kathode benachbart zum Scheider ist, um die
5 notwendige Haftung zu bewirken. Ideale Materialien zur
Verwendung als Absorptionsmaterial gemäß der vorliegenden
Erfindung sind Geliermittel, die in Anoden von elektro-
chemischen Zellen zur Erhaltung ihrer Homogenität ver-
wendet werden (Kathoden, insbesondere solche mit luftde-
10 polarisierten Elementen, die in der Konstruktion ein-
stückig bzw. vollständig sind, besaßen jedoch keinen
wirklichen Anlaß für den Einschluß eines Geliermittels im
Gegensatz zu pulverisierten Anoden). Insbesondere das
Geliermittel, das zwischen der Kathode und dem Scheider
15 verwendet wird, sollte, wie es am stärksten bevorzugt
wird, dasselbe sein wie das, was in der Anode verwendet
wird. Wenn dies nicht der Fall ist, muß solches Gelier-
material im wesentlichen dieselben Feuchtigkeits-Absorp-
tionseigenschaften wie das Geliermaterial, das in der
20 Anode verwendet wird, besitzen, um die Elektrolytenver-
teilung in dem Element ausgleichen zu helfen.

Vorzugsweise ist das Geliermaterial im wesentlichen in
dem Elektrolyten des Elementen unlöslich, wodurch es
25 nicht aus einer Lage zwischen der Kathode und dem Schei-
der entweicht. Dementsprechend werden Geliermaterialien,
wie z. B. Karboxymethylzellulose (CMC), welche in gewis-
sem Ausmaße in alkalischen Elektrolytlösungen löslich
sind, weniger bevorzugt, während Stärke-Pfropfmisch-
polymerisate, wie z. B. Water Lock A 221 der Grain
30 Processing Corp., Xanthangummi, vernetzte Polyacrylamide,
vernetzte CMC, vernetzte Polyacrylsäure, wie z. B. Karo-
pol der B. F. Goodrich Co., Alkali-verseiftes Polyacrylo-
nitril, wie z. B. Water Lock A 400 der Grain Processing
Corp. sowie Polyacrylsäuren, wie z. B. die Natriumsalz-
35 säure Water Lock J 500 und J 550 der Grain Processing
Corp. usw., die in solchen Elektrolyten weniger löslich
oder unlöslich sind, stärker bevorzugt sind.

3613237

7. 9.

1 Das Absorptionsvermögen solcher Materialien wird in ver-
schiedenen Medien, wie z. B. deionisiertem Wasser und
Salzlösungen gemessen, wie sie gewöhnlich in der Produkt-
literatur beschrieben werden. Z. B. werden Schichten aus
5 im Luftstrom aufgebrachten Papier und Tissue, die mit
Water Lock J 500 und J 550 ($0,3 \text{ g/dm}^2$, 3 g/ft^2) laminiert
sind, in der Produktliteratur mit Absorptionsvermögen in
destilliertem Wasser bzw. 1 %-iger Salzlösung von 172 und
32 g/dm^2 (1600 und 300 g/ft^2) bzw. 150 und 28 g/dm^2 (1400
10 und 260 g/ft^2) beschrieben. Jedoch werden gemäß der vor-
liegenden Erfindung solche Absorptionsvermögen für die
alkalischen Elektrolytlösungen, in welche solche Materi-
alien eingebracht wurden, gemessen, wobei solchen Absorp-
tionsvermögen in alkalischen Lösungen niedriger sind als
15 für Salzlösungen.

Die Menge des verwendeten Absorptionmaterials, wie z. B.
des Geliermittels, hängt von seiner Flüssigkeitsabsorp-
tionsrate und der Art der Anwendung, d. h. ob es mit der
20 Kathode vermischt ist oder mit ihrer Oberfläche integral
ist, ab. Da die Kathode in einem mit Luft depolarisierten
Element eher eine katalytische Kathode als eine aktive
ist, können große Mengen des Geliermaterials der Kathode
ohne Verringerung der Kapazität des Elements zugesetzt
25 werden. Jedoch sollten aus anderen Überlegungen (abge-
sehen von wirtschaftlichen Erwägungen) sehr große
Einschlüsse begrenzt werden. Die Kathode darf nicht zu
einem gelartigen Material gebildet werden, wodurch sie
ihre bauliche Einheit verliert; überschüssige Mengen von
30 Absorptionsmaterial in der Kathode würden dazu führen,
daß größere Mengen an Elektrolyten festgehalten werden,
was möglicherweise zu einer schädlichen Überflutung der
mit Luft depolarisierten Kathode führt.

35 Die geringste Menge an Geliermaterial muß beim Einfügen
in die Kathodenoberfläche ausreichend sein, um eine
kontinuierliche Beschichtung der Oberfläche der Kathode

8 . 10 .

1 benachbart zum Scheider zu bilden, wodurch der Scheider
mit der Kathode haftend verbunden wird. Bevorzugt wird
eine ausreichende Menge, die genügend Elektrolyten zu-
rückhält, wodurch sie als ein Elektrolytenbehälter für
5 die Kathode wirkt, ohne sie zu überfluten. Zusätzliche
Mengen an Geliermittel zwischen Kathode und Scheider
würden die Menge an Volumen, die für aktives Anodenmate-
rial verfügbar ist, verringern ohne gleichzeitigen Nut-
zen, abgesehen davon, daß sie zu viel Elektrolyt an
10 solchem Ort zurückhält.

Die vorliegende Erfindung ist besonders nützlich in
Knopfzellen mit Durchmessern über 1,27 cm (0,5 inch), da
Scheider, die solche Durchmesser aufweisen, mit größerer
15 Wahrscheinlichkeit von einer Kathodenoberfläche abgelöst
werden. Bei Elementen anderer Gestalten und Abmessungen
dient das Absorptionsmaterial jedoch dem zusätzlichen
wichtigen Zweck, daß es als Elektrolytenreservoir für die
hydrophobe Kathode dient, wodurch die Effekte des "Aus-
20 trocknens" des Elements so gering wie möglich gehalten
werden können.

Zu Scheidermaterialien, die in Metall/Luft-Elementen
verwendet werden, gehören sowohl das vorerwähnte mikro-
25 poröse Polypropylen als auch andere Scheidermaterialien
einschließlich mikroporösem Polyethylen, Polyvinylchlorid
(PVC), Zellophan, Acrylonitril usw.

Verschiedene Methoden sind zum Einfügen des Geliermate-
30 rials in die Kathodenoberfläche anwendbar, wie z. B. das
Aufbringen des Geliermaterials (gewöhnlich in Pulverform)
auf das fertige Kathodenblech vor dem Laminieren mit dem
Scheider und das Pressen des Geliermaterials in die Ka-
thodenoberfläche durch Kalandrieren. Ein anderes Verfah-
35 ren besteht in dem direkten Zusatz des Geliermittels zu
der Kathodenmischung, im allgemeinen in Mengen im Bereich

3613237

AA.

1 von 2 bis 20 Gew.-% der Kathode. Das am meisten bevor-
zugte Verfahren mit den wirkungsvollsten Ergebnissen ent-
hält die folgenden Schritte: man dispergiert das Gelier-
5 material auf eine Arbeitsfläche, wie z. B. ein Stahlband
und danach dispergiert man das kohlehaltige Kathodenma-
terial darauf. Beide Materialien werden dann zu einem
Sieb verpreßt unter Bildung der Kathode, die dann mit dem
Scheider an der Geliermaterialseite der Kathode laminiert
10 wird.

Um die Wirksamkeit der vorliegenden Erfindung mehr zu
verdeutlichen, werden die folgenden Vergleichsbeispiele
gebracht. Es ist jedoch selbstverständlich, daß solche
Beispiele nur zur Verdeutlichung dienen und die vorlie-
15 gende Erfindung nicht auf die speziellen Beispiele
beschränkt sein soll. Soweit nicht anders bestimmt wird,
sind alle Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

20 Identische Zink/Luft-Elemente vom Knopftyp mit 1,55 cm
(0,610 inch) Durchmesser und 0,60 cm Höhe (0,238 inch)
werden mit 1,34 g einer 3 %-igen mit Quecksilber amalga-
mierten Zinkanode, die Water Lock J-550 (der Grain
25 Processing Corp.) als Geliermittel enthält, hergestellt.
Die Höhe der Anode beträgt 0,5 cm (0,197 inch) und die
Höhe des Hohlraums beträgt 0,089 cm (0,035 inch). Die
Kathode ist aus mit PTFE gebundener Kohle, die mit Man-
gandioxid katalysiert ist und auf einem Stromsammler aus
30 einem Nickelsieb gelagert ist, hergestellt. Ein Scheider
aus einem mikroporösen Polypropylenfilm ist an die Katho-
denoberfläche, die zur Anode gerichtet ist, laminiert und
ein Film aus ungesintertem PTFE ist an die andere Ober-
fläche der Kathode als die luftdurchlässige hydrophobe
35 Elektrolytschranke laminiert.

Die Elemente enthalten jeweils 410 mg einer 30 %-igen

3613237

10. / 2.

KOH-Lösung als Elektrolyt. Eine Gruppe aus 32 Elementen (Gruppe I) wird mit Kathoden hergestellt, die durch Bespritzen von Water Lock J-550 auf ein Stahlband, Verteilen der Kathodenmischung aus Kohle, PTFE und MnO_2 darauf und Einpressen des Nickelsiebs in die Kathode hergestellt sind. Das Water Lock J-550 und die Kathodenoberfläche werden mit solchem Verpressen einstückig gemacht. Die zweite Gruppe aus 32 Elementen (Gruppe II) werden ohne solches Spritzen hergestellt und sind beispielhaft für den Elementenbau nach dem Stand der Technik. Die Elementewerden getestet, indem man sie im Ofen bei Raumfeuchtigkeit (R.H.) einen Monat lang auf 66°C (150°F) erhitzt. Die Zellen werden während des Monats dem Ofen entnommen und ihre Impedanz, Grenzstrom und Kapazität geprüft (alle Elemente werden durch einen 50 Ohm-Widerstand auf eine Abschaltung von 1,1 Volt entladen). Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben:

Tabelle I

Gruppe I (Stand der Technik)			Gruppe II (J-550 verspritzt)	
<u>Tage</u>	<u>Grenzstrom</u> <u>(mA)</u>	<u>Kapazität</u> <u>(mAh)</u>	<u>Grenzstrom</u> <u>(mA)</u>	<u>Kapazität</u> <u>(mAh)</u>
3	31.629	937	32.139	930
7	31.416	943	32.979	961
14	31.050	948	32.816	950
21	30.829	927	32.646	966
28	29.909	938	31.665	920

Aus den angegebenen Werten ist ersichtlich, daß der Grenzstrom für die Elemente der vorliegenden Erfindung wesentlich höher ist als derjenige der Elemente nach dem Stand der Technik und daß die Kapazität der erfindungsgemäßen Elemente etwa dieselbe ist wie diejenige der bekannten Elemente. Eine erwartete Kathodenüberflutung

3613237

11. 13.

bei Verwendung des J-550 als Absorptionsmaterial war nicht ersichtlich, da kein Abfall der Elementenleistung erfolgte.

Beispiel 2

Zusätzliche Elemente (32 in jeder Gruppe) werden wie in Beispiel 1 hergestellt; diese Elemente werden in einem Test mit 0 % relativer Luftfeuchtigkeit getestet, was die schlimmsten Bedingungen, d. h. das Austrocknen des Elements, nachahmt. Die Elemente werden gewogen und in einem Trockenschrank einen Monat lang getrocknet und während dieses Zeitraums entnommen und gewogen, um den Prozentsatz an Wasserverlust zu bestimmen; die Entladung wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 getestet. Der Wasserverlust der Elemente, die dieselbe Zeitdauer getrocknet wurden, war im wesentlichen derselbe (innerhalb von 4 mg Differenz zueinander). Die durchschnittlichen Ergebnisse werden in Tabelle II wiedergegeben:

Tabelle II

Gruppe I (Stand der Technik)				Gruppe II (F-550 verspritzt)	
<u>Tage</u>	<u>% H₂O Verlust</u>	<u>Grenzstrom (mA)</u>	<u>Kapazität (mAh)</u>	<u>Grenzstrom (mA)</u>	<u>Kapazität (mAh)</u>
2	6 %	27.486	933	28.331	911
8	20 %	8.253	103	30.689	890
11	22 %	9.391	108	25.813	855
15	35 %	4.239	0	22.484	588
22	39 %	5.933	0	18.166	488

Sowohl der Grenzstrom als auch die Kapazität sind wesent-

3613237

12

14.

lich höher für die Zellen gemäß der vorliegenden Erfindung trotz im wesentlichen gleichen Mengen an Wasserverlust bei den Zellen nach dem Stand der Technik.

Beispiel 3

Die in Beispiel 1 hergestellte Elemente (8 in jeder Gruppe) werden 10 Minuten lang gerüttelt, um Versandbedingungen zu simulieren. Die Elemente werden dann gelagert und auf ihre Impedanz geprüft; die durchschnittlichen Ergebnisse sind in Tabelle III enthalten:

Tabelle 3

Gruppe I (Stand der Technik)		Gruppe II (J-550 verspritzt)
<u>Tage</u>	<u>Impedanz</u> <u>(Ohm)</u>	<u>Impedanz</u> <u>(Ohm)</u>
7	6.924	4.586
27	10.868	5.344
40	10.195	5.564

Die Impedanzwerte der Elemente gemäß der vorliegenden Erfindung sind beträchtlich höher ohne wesentlichen Güteabfall im Vergleich zu den Elementen nach dem Stand der Technik.

Selbstverständlich sind die oben angegebenen Beispiele nur zur Verdeutlichung angeführt und zeigen die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Zellen im Vergleich zu Zellen nach dem Stand der Technik. Entsprechend ist die vorliegende Erfindung nicht auf die speziellen beschriebenen Ausführungsbeispiele beschränkt. Änderungen können bezüglich des verwendeten Materials, der Konstruktion und der Anordnung der Elemente und der Elementenbestandteile wie

~~13~~ 15.

3613237

1

auch bezüglich der relativen Anteile an solchen Materialien durchgeführt werden, ohne den Schutzzumfang der vorliegenden Erfindung, wie sie durch die folgenden Ansprüche definiert wird, zu verlassen.

5

10

15

20

25

30

35